

66-  
This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

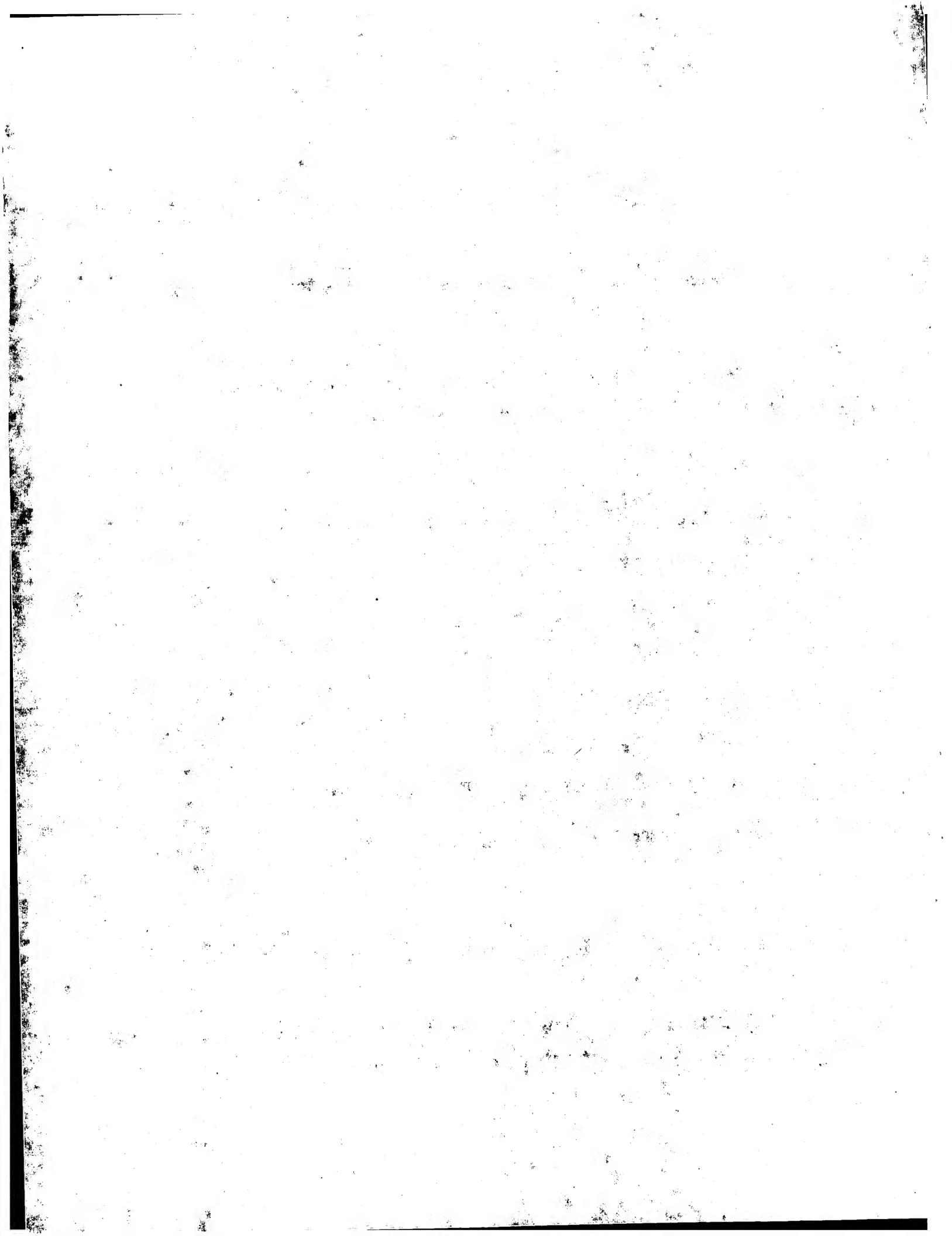
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

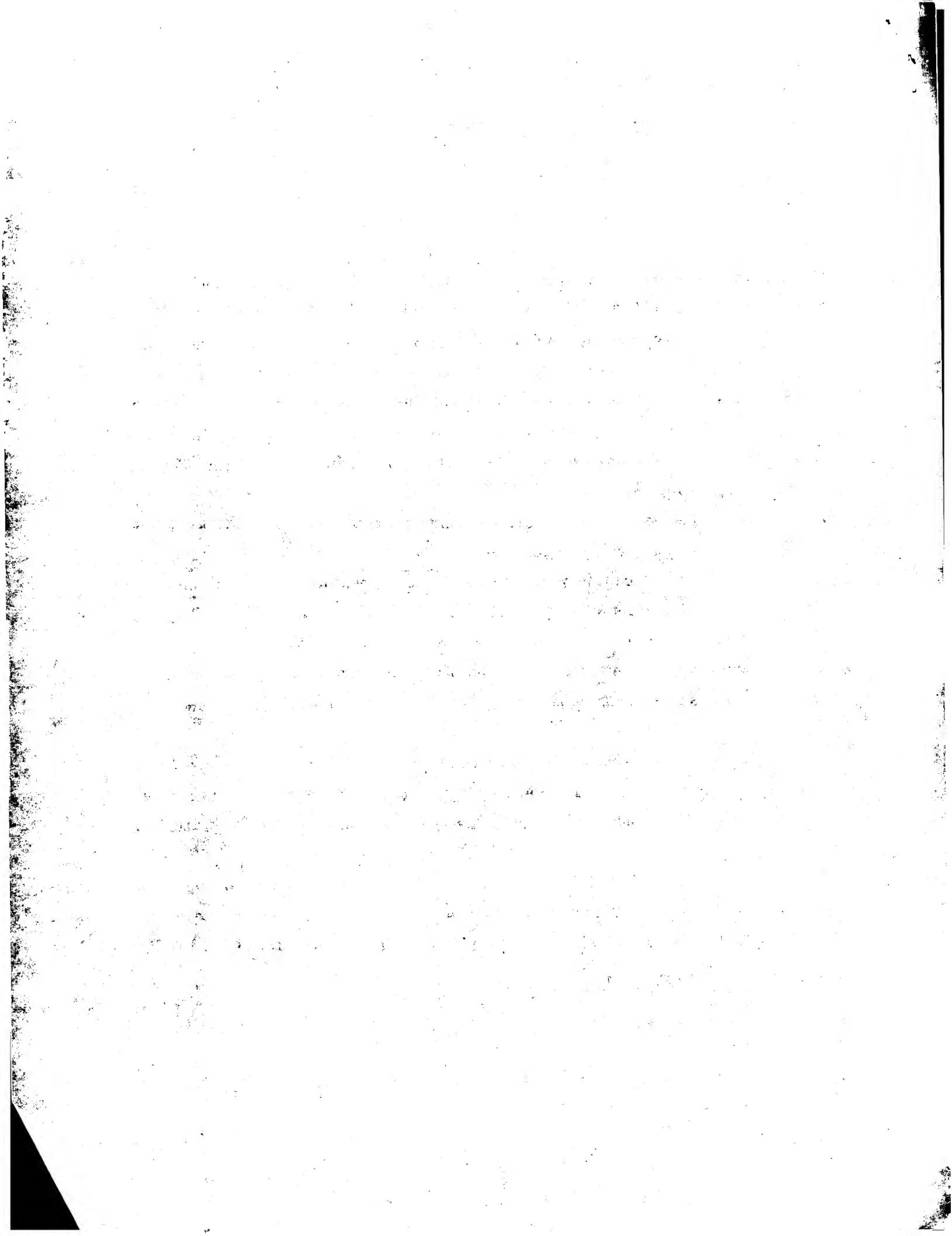
## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



PARTIAL TRANSLATION FROM DE 40 19 418 A1**CLAIMS:**

1. Use of graft-copolymers which are obtainable by grafting of
  - a) C<sub>2</sub> to C<sub>6</sub> alkylene glycols, polyalkylene glycols having a molecular mass of up to 50 000 and being based on polymers of alkylene oxides having 2 to 4 C-atoms and/or tetrahydrofurane, glycerol, polyglycerols with a molecular mass up to 2000, addition products of alkylene oxides with 2 to 4 C-atoms to mono- or polyvalent C<sub>1</sub> to C<sub>6</sub> alcohols, chain extending reaction products of the aforementioned compounds with polyvalent carboxylic acids or polyvalent isocyanates as well as mixtures of the aforementioned compounds, with
    - b) 0.25 to 5.0 parts by weight of monoethylenically unsaturated C<sub>3</sub> to C<sub>8</sub> carboxylic acids per one part of weight of at least one compound (a) and
    - c) 0 to 2.0 parts by weight of other monoethylenically unsaturated compounds per one part of weight of at least one compound (a)at temperatures of 40 to 180°C in the presence of radical forming initiators, as an additive to phosphate-free or low-phosphate detergents and cleaning agents in amounts of 0.1 to 15 weight-% based on the respective formulation.
  2. Use according to claim 1, characterized in that said graft copolymers are obtainable by grafting of a) polyethylene glycols having molecular masses of 106 to 6000 with b) acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid or itaconic acid.
  3. Use as claimed in claim 1, characterized in that said graft copolymers are obtainable by grafting of a) polyethylene glycols having molecular masses of 106 to 6000 with b) mixtures of 40 to 99 weight-% acrylic acid and 60 to 1 weight-% maleic acid.



**From the description:**

**Page 5, lines 12 to 22:**

### Production of the Graft Copolymers

#### General Production Instruction I

150 g of the component a) to be grafted are provided in a 1-liter three-neck flask together with 150 ml of desalinated water under nitrogen and are heated to 95-100°C. The amount of acrylic acid indicated in Table 1 is added by metering over 3h, a solution of the amount of sodiumperoxodisulfate (initiator) indicated in Table 1 in 50 g water is added by metering over 3.5h. After further 2h at 95 – 100°C the mixture is cooled, adjusted to pH 6.8 with sodium hydroxide and the solids contents indicated in Table 1 is adjusted. For determining the K-value a 2% solution in desalinated water is prepared (pH = 7).

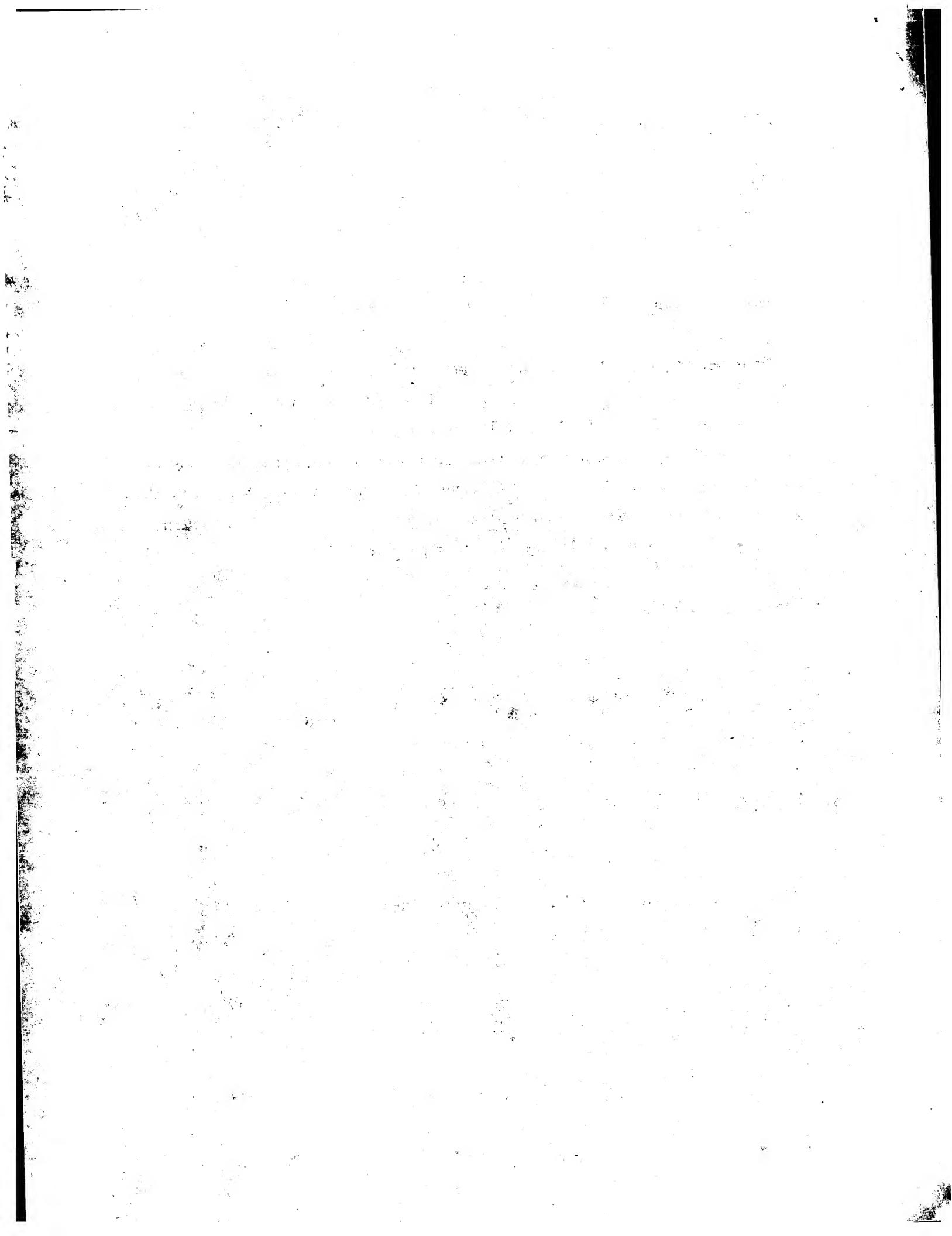
**Page 6, lines 1 to 8**

Table I

Graft-copolymer Nr.	Component a)	Component b)	Amount of Initiator [g]	Weight Ratio a) : b)	Production Instruction	Solids Contents	K-Value
1	PEG-600	AS	7.5	1.0 : 2.0	I	20.5	47.0
2	PEG-1500	AS	7.5	1.0 : 2.0	I	21.4	56.7

PEG-600 = Polyethylene oxide having an average molecular mass ( $M_n$ ) 600 –  $M_n$  = Numerical average of the molecular mass

As = acrylic acid

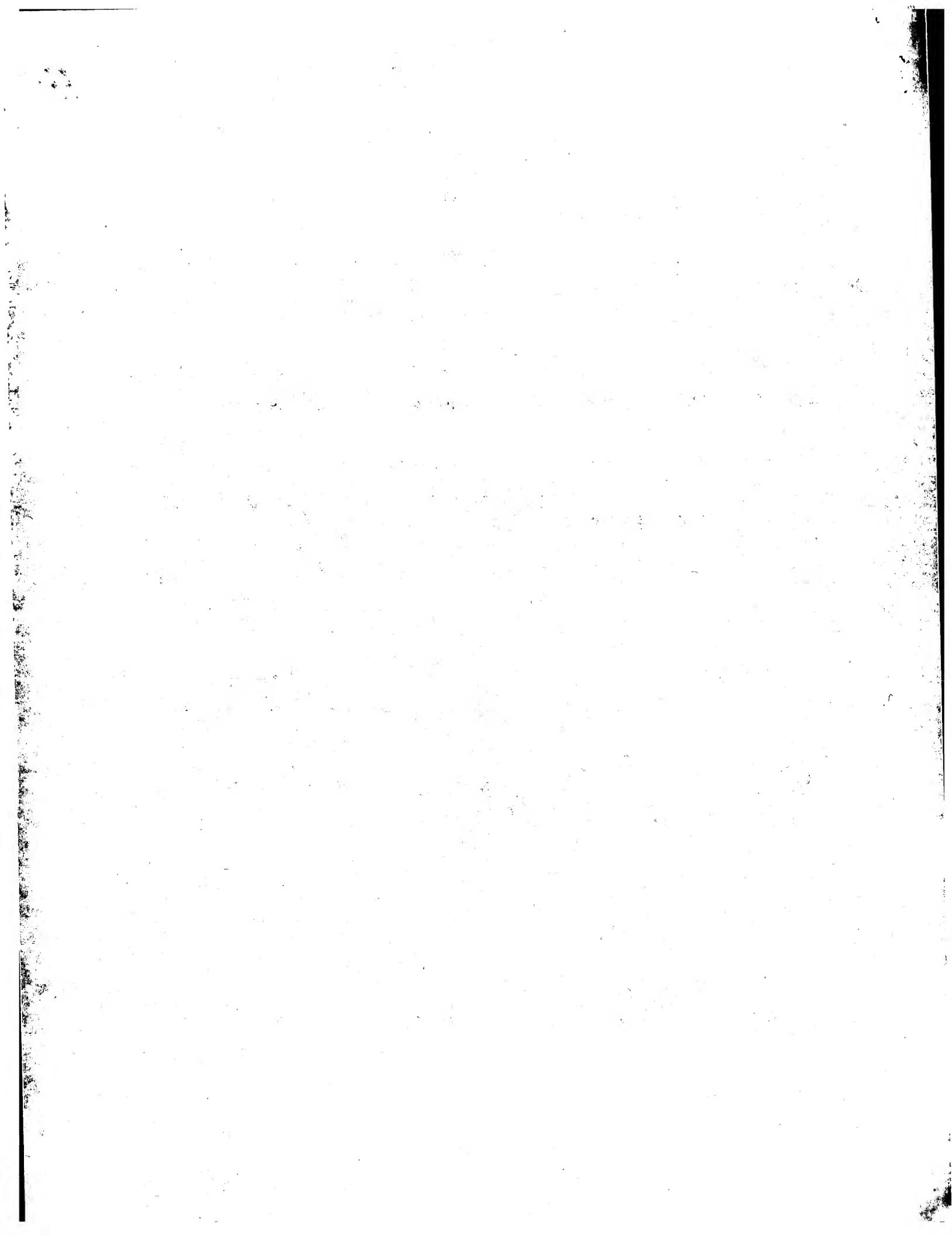


From page 10, lines 1 to 11

Table 4

Example Nr.	Compar- son Exam- ple Nr.	Copolymer (NTU)	Clouding after Storing immediately	30 min.	60 min.	Dispersion constant $\tau$
19	1	650	470	430	199.1	
20	2	600	440	380	144.2	

These measurement results show that with the polyelectrolytes according to the invention one can obtain dispersions which after 60 minutes of rest have substantially higher clouding values (NTU units) than the indicated comparison examples. Together with the substantially higher dispersion constants this means that the polyelectrolytes according to the invention have a better capability of dispersing clay and at the same time enable the production of dispersions having an improved storing stability.



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

(10) DE 40 19 418 A 1

(51) Int. Cl. 5:

C 11 D 3/37

C 08 F 283/00

C 08 F 220/20

C 08 F 222/12

// (C08F 283/00,  
220:06,222:02)

(k)

(21) Aktenzeichen: P 40 19 418.3

(22) Anmeldetag: 19. 6. 90

(23) Offenlegungstag: 2. 1. 92

(71) Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Kud, Alexander, Dr., 6509 Eppelsheim, DE; Böckh,  
Dieter, Dr.; Hartmann, Heinrich, Dr., 6703  
Limburgerhof, DE; Baur, Richard, Dr.; Diessel, Paul,  
6704 Mutterstadt, DE

(54) Verwendung von Ppropfcopolymeren als Zusatz zu phosphatfreien oder phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln

(55) Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch a) Ppropfen von Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen mit Molmassen bis zu 50000, Polytetrahydrofuran, Glycerin, Polyglycerine, Anlagerungsprodukten von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen an ein- oder mehrwertige C<sub>1</sub>-bis C<sub>6</sub>-Alkohole, sowie kettenverlängerten Umsetzungsprodukten der genannten Verbindungen mit mehrwertigen Carbonsäuren oder mehrwertigen Isocyanaten mit b) monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren und gegebenenfalls c) anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von 40 bis 100°C in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren, als Zusatz zu phosphatfreien oder phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln.

DE 40 19 418 A 1

DE 40 19 418 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die durch Ppropfen von Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, Glycerin und/oder Polyglycerinen mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren erhältlich sind, als Zusatz zu phosphatfreien oder phosphatarmen Waschmitteln.

Aus der EP-PS 25 551 ist die Verwendung von Copolymerisaten aus monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, und monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, als Inkrustationsinhibitoren in Waschmitteln bekannt. Die darin beschriebenen Copolymerisate sind Phosphatersatzstoffe. Sie werden in Mengen bis zu 10 Gew.-% in den Waschmittelformulierungen eingesetzt und ermöglichen die Herstellung phosphatfreier bzw. phosphatärmer Waschmittel.

Aus der EP-PS 98 803 sind wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Ppropfpolymerisate bekannt, die durch Ppropfen von Polyalkylenglykolen, die mit hydrophoben Substituenten Endgruppen modifiziert sind, mit ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Sulfonsäuren oder Carbonsäuren oder deren Anhydriden hergestellt werden. Diese Ppropfpolymerisate werden für unterschiedliche Zwecke eingesetzt, darunter auch als Builder und als Waschmittel. Sie wirken in Waschmitteln in erster Linie als Vergrauungsinhibitoren und haben einen positiven Einfluß auf die Primärwaschwirkung.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, andere Additive für Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch Ppropfen von

- a) C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, die eine Molmasse bis zu 50 000 haben und die auf Polymerisaten von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen und/oder Tetrahydrofuran beruhen, Glycerin und Polyglycerinen bis zu einer Molmasse von 2000, Anlagerungsprodukten von Alkyloxiden mit 2 bis 4 C-Atomen an ein- oder mehrwertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkohole, kettenverlängerten Umsetzungsprodukten der genannten Verbindungen mit mehrwertigen Carbonsäuren oder mehrwertigen Isocyanaten sowie Mischungen der genannten Verbindungen, mit
- b) 0,25 bis 5,0 Gew.-Teilen monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren pro 1 Gew.-Teil mindestens einer Verbindung (a) und
- c) 0 bis 2,0 Gew.-Teilen anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen pro 1 Gew.-Teil mindestens einer Verbindung (a)

bei Temperaturen von 40 bis 180°C in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren, als Zusatz zu phosphatfreien oder phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweiligen Formulierungen.

Als Ppropfgrundlage a) für die Herstellung der Ppropfcopolymerisate kommen Alkylenglykole in Betracht, die 2 bis 6 C-Atome aufweisen, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 sowie Mischungen der genannten Alkylenglykole. Außerdem eignen sich Polyalkylenglykole, die Molmassen (Zahlenmittel) bis zu 50 000 haben. Solche Verbindungen beruhen auf Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen oder Tetrahydrofuran als Monomerbausteine. Sie entstehen in bekannter Weise durch Anlagerung von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid sowie Mischungen der genannten Alkylenoxide an Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol oder durch Polymerisation von Tetrahydrofuran. Vorzugsweise kommen Polyethylenglykole mit Molmassen von 106, d. h. Diethylenglykol, bis zu 6000 in Betracht. Außerdem eignen sich als Komponente a) Anlagerungsprodukte von Propylenoxid oder Butylenoxid an C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenglykole oder von Mischungen aus verschiedenen Alkylenoxiden, z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid an Alkylenglykole oder an ein- oder mehrwertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkohole. Bei Einsatz von Mischungen aus Alkylenoxiden zur Herstellung der Verbindungen der Komponente a) können die Alkoxide in Form von Blöcken oder statistisch in einpolymerisierter Form in den Anlagerungsprodukten enthalten sein. Außerdem eignen sich als Komponente a) Glycerin und Polyglycerine, bis zu einer Molmasse von 2000. Hierunter sollen Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Pentaglycerin, Hexanglycerin, Octaglycerin und Decaglycerin verstanden werden. Die vorstehend genannten Verbindungen der Komponente a) können gegebenenfalls kettenverlängert sein. Hierunter soll die Umsetzung dieser Verbindungen mit mehrwertigen Carbonsäuren oder mehrwertigen Isocyanaten zu verstehen sein. Geeignete mehrwertige Carbonsäuren für diese Zweck sind beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, Pyromellithsäure, Zitronensäure und Butantetracarbonsäure. Geeignete mehrwertige Isocyanate zur Kettenverlängerung sind beispielsweise Hexamethylendiisocyanat und Toluylendiisocyanat.

Die Molmasse (Zahlenmittel) der kettenverlängerten Produkte beträgt höchstens 50 000. Von den Verbindungen a) sollen besonders die Homopolymerisate von Ethylenoxid sowie deren Oligoester mit mehrwertigen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, gegebenenfalls kettenverlängerte Copolymerisate von Ethylenoxid mit Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutyleneoxid hervorgehoben werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethylenglykol und von Homopolymerisaten des Ethylenoxids und von Copolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, die 40 bis 99 Gew.-% Ethylenoxid enthalten und eine Molmasse (Zahlenmittel) von 116 bis 6000 haben.

Als Komponente b) werden monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren eingesetzt. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Vinylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und Mischungen dieser Verbindungen. Man kann auch Maleinsäureanhydrid oder Itaconsäureanhydrid einsetzen, insbesondere dann, wenn als Lösemittel Wasser oder Alkohole dem Reaktionsansatz zugesetzt werden. Hierbei kann ein Teil der freien Gruppen der Ppropfgrundlage a) unter Bildung der

Ester reagieren. Danach findet jedoch eine Ppropfreaktion von Maleinsäureanhydrid auf die so modifizierte Ppropfgrundlage a) statt. Von den genannten Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Mischungen der genannten Verbindungen. Besonders bevorzugt werden Mischungen aus 40 bis 99 Gew.-% Acrylsäure und 60 bis 1 Gew.-% Maleinsäure als Monomere bei der Ppropfcopolymerisation der Ppropfgrundlage gemäß a) eingesetzt.

Die Ppropfcopolymerisation kann mit den freien Säuren bzw. Anhydriden, deren Mischungen oder auch mit den durch teilweise oder vollständige Neutralisation erhältlichen Alkali- oder Ammoniumsalzen der Monomeren b) erfolgen. Bevorzugt werden die nicht neutralisierten Monomeren eingesetzt.

Falls eine Modifizierung der Ppropfcopolymerisate gewünscht wird, so können gegebenenfalls noch andere monoethylenisch ungesättigte Verbindungen als die unter b) genannten mitverwendet werden. Solche als c) bezeichneten Monomeren sind beispielsweise Ester ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkoholen, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Ethylester, Maleinsäure-di-n-Butylester, Itaconsäuredimethylester und Itaconsäurediethylester. Außerdem können Amide der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylamid oder Methacrylamid oder Diamide eingesetzt werden, die sich von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren und C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Mono- oder Dialkylaminen ableiten. Außerdem eignen sich Vinylester von gesättigten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat.

Als Radikale bildende Initiatoren eignen sich die bei Polymerisationen üblicherweise verwendeten Starter, z. B. organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Dibenzylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylperbenzoat, tert-Butylperpivalat, tert-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidcarbamid, Bis-(o-toluolyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, tert-Butylperisobutyryl, tert-Butylperacetat, Di-tert-amylperoxid, tert-Butylhydroperoxid sowie Mischungen der genannten Initiatoren. Außerdem kommen die üblicherweise eingesetzten Azostarter in Betracht, z. B. 2,2'-Azo-bis-(2-aminopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(N,N'-dimethylen)iso-butyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 4,4'-Azo-bis(4-Cyanovaleriansäure), 4,4-Dimethyl-2-(phenylazo)-valeronitril, 4-Methoxy-2,4-dimethyl-2-(phenylazo)valeronitril, 1,1'-Azo-bis-(cyclohexan-1-carbonitril), 2,2'-Azo-bis-(isobutyronitril) und/oder 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethyl-valeronitril). Außerdem kommen Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Kaliumperoxidisulfat und Ammoniumperoxidisulfat in Betracht.

Die peroxidischen Initiatoren können auch in Kombination mit Reduktionsmitteln, wie Eisen-II-sulfat, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Triethanolamin und Ascorbinsäure in Form der sogenannten Redoxinitiatoren eingesetzt werden. Die Polymerisation kann auch durch Zusatz eines Photoinitiators und Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Einwirkung energiereicher Strahlung initiiert werden. Beim Polymerisieren in wäßrigem Medium verwendet man vorzugsweise Natrium- oder Kaliumperoxidisulfat, während die Substanzpolymerisation oder die Polymerisation in organischer Lösung mit darin löslichen Startern durchgeführt wird, z. B. mit organischen Peroxiden. Die Radikale bildenden Initiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren. Bevorzugt verwendet man Mengen von 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren.

Bezogen auf 1 Gew.-Teil mindestens einer Verbindung a) verwendet man 0,25 bis 5,0, vorzugsweise 0,5 bis 3,5 Gew.-Teile mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure b) und 0 bis 2,0 Gew.-Teile einer anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindung c). Die Herstellung der Ppropfcopolymerisate erfolgt nach bekannten Methoden, vgl. z. B. EP-A-03 53 071. Die Ppropfcopolymerisation kann in Substanz oder in Gegenwart von inerten Lösemitteln durchgeführt werden. Als inerte Lösemittel eignen sich beispielsweise Wasser, einwertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und Butanole, Ester von gesättigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen, wie Methylacetat, Ethylacetat, n-Propylacetat, Butylacetat, Propionsäuredimethylester und Propionsäureethylester, Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, Ethylenglykoldimethylether, tert-Butylmethylether und Ethylenglykoldiethylether. Vorzugsweise verwendet man als Lösemittel Wasser und Mischungen aus Wasser und Methanol, Ethanol und/oder Isopropanol und Tetrahydrofuran.

Die Ppropfcopolymerisation kann beispielsweise in der Weise durchgeführt werden, daß man mindestens eine Verbindung der Komponente a) mit mindestens einem Monomer der Komponente b) mischt, einen Initiator zusetzt und die Mischung auf Temperaturen in dem Bereich von 40 bis 180°C erhitzt, in dem die Ppropfcopolymerisation stattfindet. Die Ppropfcopolymerisation kann jedoch auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, in dem man zunächst einen Teil, z. B. 10% des zu polymerisierenden Gemisches aus den Komponenten a) und b) und gegebenenfalls c) und den Initiator vorlegt, auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung in dem Maße zufügt, in dem die Polymerisation abläuft, so daß die Polymerisationswärme kontrolliert abgeführt werden kann. Die Zugabe der restlichen polymerisierbaren Mischung kann entweder kontinuierlich oder absatzweise erfolgen. Die Ppropfcopolymerisate sind auch dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Komponente a) in einem Reaktor vorlegt, sie darin auf Polymerisationstemperatur erwärmt und getrennt voneinander mindestens ein Monomer der Gruppe b) und gegebenenfalls c) sowie den Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt, so daß die Polymerisation kontrollierbar abläuft. Falls bei der Ppropfcopolymerisation ein inertes Lösemittel eingesetzt wird, so werden davon solche Mengen angewendet, daß die Konzentration der Komponenten a), b) und gegebenenfalls c) 20 bis 99, vorzugsweise 40 bis 95 Gew.-% beträgt.

Die Ppropfpolymerisation kann in saurem oder in teilweise oder vollständig neutralisiertem Zustand ablaufen. Im Falle einer Neutralisation kann die Base absatzweise oder kontinuierlich dem Reaktionsansatz zugeführt werden. Bevorzugte Basen sind Natronlauge und Kalilauge. Es lassen sich aber auch Amine und Aminoalkohole

zur Neutralisation verwenden.

Bei der Ppropfcopolymerisation können zur weiteren Modifizierung der Ppropfcopolymerisate gegebenenfalls noch geringe Mengen an mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthaltenden Monomeren in Mengen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, zugesetzt werden. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, sowie die Diester von Polyalkylenglykole mit Molekulargewichten von 106 bis 2000 mit Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Di-, Tri- und Tetra(meth)acrylate oder Maleinate von alkoxylierten mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin und Pentaerythrit. Zur weiteren Modifizierung kann es u. U. erforderlich sein, die Ppropfcopolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanole, Thioglykolsäure, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure und Mercaptobuttersäure. Falls Regler bei der Ppropfcopolymerisation mitverwendet werden, so betragen die dabei eingesetzten Mengen 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die verwendeten Monomeren.

Die so erhältlichen Ppropfcopolymerisate haben K-Werte von 15 bis 100, vorzugsweise von 20 bis 88 (bestimmt nach H. Fikentscher) in wässriger Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 2,0 Gew.-%. Sie sind wasserlöslich bzw. in Wasser dispergierbar. Die Alkali- und Ammoniumsalze der Ppropfcopolymerisate sind im allgemeinen in Wasser leichter löslich als die freien Säuren.

Die Ppropfcopolymerisate werden erfindungsgemäß als Zusatz zu phosphatarmen oder phosphatfreien pulverigen oder flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, eingesetzt. Sie wirken darin als Builder, tragen zu einer Waschaktivierung der Tenside der Wasch- und Reinigungsmittel bei, bewirken eine Reduktion der Inkrustierung auf dem gewaschenen Textilgut und leisten einen signifikanten Beitrag zu einer Schmutzdispersierung in der Waschflotte. Gegenüber bekannten Copolymerisaten des Standes der Technik besitzen die erfindungsgemäß zu verwendenden Ppropfcopolymerisate den Vorteil, daß sie eine gute Dispergierwirkung bei mineralischem Schmutz, wie Lehm (Clay), mit einer kräftigen Reduzierung der Inkrustationen des Waschguts verbinden.

Die Zusammensetzung von Waschmittelformulierungen kann sehr unterschiedlich sein. Gleiches gilt für die Zusammensetzung von Reinigungsmittelformulierungen. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen. Beispiele für die Zusammensetzung von Waschmittelformulierungen, die in Europa, in den USA und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engn. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt sowie in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 – 160.

Waschmittelformulierungen sind pulverförmig oder flüssig. Die pulverförmigen Waschmittel können regional und gemäß dem speziellen Anwendungszweck verschieden zusammengesetzt sein.

Die Wasch- und Reinigungsmittel basieren üblicherweise auf Tensiden und gegebenenfalls Buildern. Bei reinen Flüssigwaschmitteln wird um homogene Formulierungen erhalten zu können häufig auf den Einsatz von Buildern verzichtet. Durch Zusatz von anionischen Polymerisaten lässt sich die Waschwirkung der Tenside erhöhen, indem die negativen Auswirkungen der Härtebildner im Wasser (wie z. B. die Desaktivierung von Seifen) vermindert werden. Die gegenüber alkalischem Milieu stabilen Ppropfcopolymerisate auf Polyalkylenoxide (im Gegensatz zu Estergruppen enthaltenden Strukturen) macht diese gut geeignet als waschaktivierende Zusätze zu flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Als Tenside eignen sich beispielsweise anionische Tenside, wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylbenzolsulfonate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkansulfonate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxilierte C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkanole, ferner nichtionische Tenside, wie C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylphenolethoxylate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkanolatokoxylate, sowie Blockcopolymerisate des Ethylenoxids und Propylenoxids. Die Endgruppen der Polyalkylenoxidoxyde (im Gegensatz zu Estergruppen enthaltenden Strukturen) machen diese gut geeignet als waschaktivierende Zusätze zu flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylglucoside sowie die daraus durch Alkoxylierung erhältlichen alkoxylierten Produkte, insbesondere diejenigen, die durch Umsetzung von Alkylglucosiden mit Ethylenoxid herstellbar sind. Neben den oben genannten Tensiden können in Flüssigwaschmitteln auch Fett-säureester bzw. Fettsäureamide von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren, wie beispielsweise die Fettsäuresarkoside, -glycolate, -lactate, -tauride oder isothionate eingesetzt werden. Die anionischen Tenside können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin oder anderer substituierter Amine vorliegen.

Die in Waschmitteln einsetzbaren Tenside können auch zwitterionischen Charakter haben sowie Seifen darstellen. Die Tenside sind im allgemeinen in einer Menge von 2 bis 50, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% am Aufbau der Wasch- und Reinigungsmittel beteiligt.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltene Builder sind beispielsweise Phosphate (z. B. ortho-Phosphat, Pyrophosphat und vor allen Pentanatriumtriphosphat), Zeolith, Soda, Polycarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, die Salze der genannten Säuren sowie monomere oligomere oder polymere Phosphonate. Die einzelnen Stoffe werden in unterschiedlichen Mengen zur Herstellung der Waschmittelformulierungen eingesetzt, z. B. Soda in Mengen bis 80%, Phosphate in Mengen bis zu 25%, Zeolith in Mengen bis zu 40%, Nitrolessigsäure und Phosphonate in Mengen bis zu 10% und Polycarbonsäuren in Mengen bis zu 20%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Stoffes sowie auf die gesamte Waschmittelformulierung.

Unter phosphatarmen Waschmitteln werden im vorliegenden Zusammenhang Waschmittel verstanden, die einen Phosphatgehalt, berechnet als Pentanatriummetaphosphat von höchstens 25 Gew.-% haben. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate können entweder als alleiniger Builder in Waschmitteln fungieren oder auch in Mischung mit anderen, üblichen Buildern eingesetzt werden, z. B. in Mischung mit Zeolith, Soda, Nitrilotriessigsäure, Ethyldiamintetraacetat, Phosphonat usw.

Die Flüssigwaschmittel können wasserhaltig oder auch wasserfrei sein. Sie können gegebenenfalls außer den erfundungsgemäß zu verwendenden Pfpfopolymeraten bekannte Builder enthalten. Sofern sich die erfundungsgemäß zu verwendenden Pfpfopolymerate nicht in der Flüssigwaschmittelformulierung lösen, können sie darin fein verteilt und mit Hilfe eines Dispergiermittels in der Flüssigwaschmittelformulierung stabilisiert werden.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent. Die K-Werte der Pfpfopolymerate wurden nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 2,0 Gew.-% bei pH 7 am Natriumsalz der Polymerate bestimmt; dabei bedeutet  $K = k \cdot 10^3$ , vgl. Cellulose Chemie, Band 13, 58–64 und 71–74 (1932).

Die in den Beispielen angegebenen Molmassen stellen das durch Osmometrie bestimmte Zahlenmittel der Molmassen dar.

#### Herstellung der Pfpfopolymerate

##### Allgemeine Herstellungsvorschrift I

150 g der zu pfpfenden Komponente a) werden jeweils in einem 1-l-Dreihalskolben zusammen mit 150 ml entsalztem Wasser unter Stickstoff vorgelegt und auf 95–100°C aufgeheizt. Innerhalb von 3 h werden die in Tabelle 1 angegebene Menge Acrylsäure, innerhalb 3,5 h eine Lösung der in Tabelle 1 angegebenen Menge Natriumperoxodisulfat (Initiator) in 50 g Wasser zudosiert. Nach weiteren 2 h bei 95–100°C wird abgekühlt, mit Natronlauge auf pH 6,8 eingestellt und der in Tabelle 1 angegebene Feststoffgehalt eingestellt. Zur Bestimmung des K-Werts wird eine 2%ige Lösung in entsalztem Wasser hergestellt (pH = 7).

##### Allgemeine Herstellungsvorschrift II

25 Die in Tabelle 2 angegebenen Mengen der zu pfpfenden Komponente a) werden jeweils als 40%ige Lösung in entsalztem Wasser in einem 2-l-Glasreaktor mit Rührer, Inertgaszuleitung und zwei Zulaufgefäßern bei 95–100°C vorgelegt, der Reaktor mit Inertgas gespült und die Monomerlösung (Komponente b) in 3 h, die Initiatorlösung (Wasserstoffperoxid, 11,3proz. in Wasser) in 3,5 h zudosiert. Zusammensetzung und Menge der Lösungen sind in Tabelle 2 vermerkt. Nach Zulaufende wird der Ansatz weitere 2 h auf 95°C gehalten und nach Abkühlung mit Natronlauge auf pH 6,5 eingestellt. Zur Bestimmung des K-Wertes wird eine 2%ige Lösung in entsalztem Wasser hergestellt (pH = 7).

##### Allgemeine Herstellungsvorschrift III

35 100 g der zu pfpfenden Komponente a) werden jeweils in einem 1-l-Dreihalskolben unter Stickstoff vorgelegt und auf 80–85°C aufgeheizt. Innerhalb von 2 h werden die in Tabelle 1 angegebenen Menge Acrylsäure, innerhalb 3 h eine Lösung der in Tabelle 1 angegebenen Menge tert-Butylperpivalat 10proz. in Essigsäureethylester zudosiert. Nach weiteren 2 h bei 80–85°C wird das Lösemittel im Vakuum (10 mbar) abdestilliert, das Produkt mit Wasser gelöst und mit Natronlauge auf pH 7 eingestellt. Man erhält stabile Dispersionen der Pfpfopolymeren.

##### Allgemeine Herstellungsvorschrift IV

45 500 g der zu pfpfenden Komponente a) und die in Tabelle 1 angegebene Menge Maleinsäure werden in einem 2-l-Glasreaktor unter Stickstoff vorgelegt und auf 95°C aufgeheizt. Innerhalb von 4 bzw. 5 Stunden werden die in Tabelle 1 genannten Mengen Acrylsäure und Initiator (10proz. Lösung in Wasser) zudosiert und die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden auf 95 bis 100°C gehalten. Die Reaktionsmischung wird mit 700 g Wasser verdünnt und mit 50proz. Natronlauge auf pH 4 eingestellt.

##### Polymer 24

55 98,0 g Maleinsäureanhydrid, 194,7 g Wasser und 96,7 g Diethylenglykol werden in einem 2-l-Glasreaktor unter Schutzgas vorgelegt und auf 95°C aufgeheizt. Innerhalb 4,5 Stunden werden 270,7 g Acrylsäure gelöst in 442,4 g Wasser sowie 92,5 g 50proz. Natronlauge zudosiert. Gleichbeginnend werden in 5 Stunden 77,3 g Wasserstoffperoxid (30proz. Lösung in Wasser) zudosiert. Der Ansatz wird weitere 1,5 Stunden bei 95–100°C gehalten und anschließend mit 50proz. Natronlauge auf pH 5 eingestellt.

##### Polymer 25

60 85,8 g Maleinsäureanhydrid, 230,8 g Wasser und 140,0 g Diethylenglykol werden in einem 2-l-Glasreaktor unter Schutzgas vorgelegt und auf 95°C aufgeheizt. Innerhalb 4,5 Stunden werden 236,9 g Acrylsäure gelöst in 392,3 g Wasser sowie 161,3 g 50proz. Natronlauge zudosiert. Gleichbeginnend werden in 5 Stunden 67,7 g Wasserstoffperoxid (30proz. Lösung in Wasser) zudosiert. Der Ansatz wird weitere 1,5 Stunden bei 95–100°C gehalten und anschließend mit 50proz. Natronlauge auf pH 5 eingestellt.

Tabelle 1

5	Pfropf- copolymer Nr. a)	Komponente b)	Initiator- menge [g]	Gewichts- verhältnis a) : b)	Herstell- vorschrift	Feststoff- gehalt	K-Wert
1	PEG-600	AS	7,5	1,0 : 2,0	I	20,5	47,0
2	PEG-1500	AS	7,5	1,0 : 2,0	I	21,4	56,7
10	PEG-4000	AS	5,6	1,0 : 1,5	I	20,9	73,1
4	PEG-1500	AS	9,4	1,0 : 2,5	I	25,6	62,3
5	PEG-1500	AS	7,5	1,0 : 2,0	I	22,6	59,7
6	PEG-1500 (225 g)	AS	3,0	1,0 : 2,0	I	21,8	59,2
7	PEG-6000 (120 g)	MAS	11,25	1,0 : 1,0	II	15,6	64,0
15	PEG-6000 (100 g)	MAS	6,0	1,0 : 1,5	II	14,4	45,7
8	PEG-6000	MAS	5,0	1,0 : 2,0	II	12,5	54,0
9	PTHF-2000	AS	8,0	1,0 : 1,0	III	21,0	—
10	PL-6400	AS	8,0	1,0 : 0,4	III	33,2	—
11	PL-6100	AS	20,0	1,0 : 1,0	III	33,9	—
20	PL-10 500	AS	20,0	1,0 : 1,0	III	12,4	—
13	PL-6800	AS	8,0	1,0 : 0,4	I	23,3	—
14	PEG-600	AS	5,0	1,0 : 1,0	I	24,7	22,0
15	PEG-600	AS	5,6	1,0 : 1,5	I	19,5	38,7
16	PEG-600	AS	9,4	1,0 : 2,5	I	23,3	44,5
17	PEG-300	AS	7,5	1,0 : 2,0	I	23,1	42,7
25	PEG-300	AS/MS (90 : 10)	10,0	1,0 : 1,0	IV	47,2	34,6
19	PEG-300	AS/MS (80 : 20)	10,0	1,0 : 1,0	IV	41,6	58,2
20	PEG-300	AS	7,5	1,0 : 1,0	I	22,6	27,4
21	TEG	AS	7,5	1,0 : 2,0	I	40,1	27,0
22	DEG	AS	7,5	1,0 : 1,0	I	50,6	47,1
30	DEG	AS	7,5	1,0 : 1,0	I	37,4	27,2
23	EG	AS	7,5	1,0 : 1,0	I	49,6	33,7
26	GLY	AS	7,5	1,0 : 1,0	I	13,0	38,8
27	TPS-1500	AS	7,5	1,0 : 1,0	I	11,6	40,8
28	TPS-300	AS	7,5	1,0 : 1,0	I		
29							

35 PEG-600 = Polyethylenoxid der mittleren Molmasse ( $M_n$ ) 600 —  $M_n$  = Zahlenmittel der Molmasse.PTHF-2000 = Polytetrahydrofuran der mittleren Molmasse ( $M_n$ ) 2000.

PL = Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymer,

PL-6100 Molmasse ( $M_n$ ) 2000 mit 10% Ethylenoxid,PL-6400 Molmasse ( $M_n$ ) 3000 mit 40% Ethylenoxid,40 PL-6800 Molmasse ( $M_n$ ) 8500 mit 80% Ethylenoxid,PL-10 500 Molmasse ( $M_n$ ) 6500 mit 50% Ethylenoxid,

TEG = Tetraethylenglykol.

DEG = Diethylenglykol.

EG = Ethylenglykol.

GLY = Glycerin.

45 AS = Acrylsäure.

MAS = Methacrylsäure.

TPS-1500 = Oligoester aus 0,8 mol Polyethylenglykol ( $M_n$  = 1500) und 0,8 mol Dimethylterephthalat mit  $M_n$  = 4270.TPS-300 = Oligoester aus Polyethylenglykol ( $M_n$  = 300) und Dimethylterephthalat im Molverhältnis 1 : 1 und  $M_n$  = 1620.

## 50 Pfropfcopolymerisate gemäß EP-PS 98 803

## Pfropfcopolymer 30

55 Dieses Pfropfcopolymer wurde gemäß Synthesebeispiel 2 der EP-PS 98 803 durch Pfropfen von 15 g des Anlagerungsprodukts aus 10 mol Ethylenoxid auf 1 mol Nonylphenol mit 35 g Acrylsäure hergestellt.

## Pfropfcopolymer 31

60 Dieses Pfropfcopolymer wurde gemäß Synthesebeispiel 18 der EP-PS 98 803 durch Polymerisieren von 25 g Acrylsäure und Gegenwart von 25 g eines Anlagerungsproduktes von 10 mol Ethylenoxid an 1 mol Nonylphenol synthetisiert.

## Pfropfcopolymer 32

65 Dieses Pfropfcopolymer wurde gemäß Synthesebeispiel 21 der EP-PS 98 803 durch Polymerisieren von 10 g Acrylsäure in Gegenwart von 40 g eines Anlagerungsprodukts von 10 mol Ethylenoxid an 1 mol Nonylphenol hergestellt.

## Anwendungstechnische Beispiele

Um die inkrustationsinhibierende Wirkung der oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate zu testen, wurden sie jeweils in drei unterschiedliche pulverförmige Waschmittel A, B und C eingearbeitet. Mit diesen Waschmittel-  
formulierungen wurden jeweils Testgewebe aus Baumwollgewebe und Baumwollfrotteegewebe gewaschen. Die Zahl der Waschzyklen betrug 15. Nach dieser Anzahl von Wäschern wurde der Aschegehalt des Gewebes ermittelt, indem man das Testgewebe jeweils veraschte.

Die Wirkung wird in %-Wirksamkeit angegeben, wobei 0% Wirkung dem Aschegehalt ohne Inkrustationsinhibitor entspricht und 100% Wirkung dem Aschegehalt des Gewebes vor dem Waschen. Die Wirkung wird dann nach einem linearen mathematischen Ansatz aus dem Aschegehalt berechnet. Der Aschegehalt des reinen Baumwollgewebes vor dem Waschen beträgt 0,08%, der des Frotteegewebes 0,1%. Der maximale Aschegehalt ohne Inhibitor beträgt:

Waschmittel	max. Asche Baumwolle [%]	max. Asche Frottee [%]	15
A	3,96	3,91	
B	5,29	3,26	
C	2,27	1,17	20

## Versuchsbedingungen für die Ermittlung der Inkrustierung

Gerät:	Launder-O-meter der Fa. Atlas, Chicago	25
Zahl der Waschzyklen:	20	
Waschflotte:	250 g, wobei das verwendete Wasser 4 mmol Härte pro Liter aufweist (Molverhältnis: Calcium zu Magnesium gleich 4 : 1)	
Waschdauer:	30 min. bei 60°C (einschließlich Aufheizzeit)	30
Waschmitteldosierung:	8 g/l	
Flottenverhältnis:	1 : 12,5	
Prüfgewebe:	jeweils 10 g	

## Waschmittel A

6,25%	Dodecylbenzolsulfonat
4,7%	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholpolyglycolether (7 EO)
2,8%	Seife
24%	Zeolith A
10,0%	Pantanatriumtriphosphat
6%	Na-Disilikat
%	Mg-Silikat
20%	Natriumperborat
0,6%	Carboxymethylcellulose
Rest auf	100% Natriumsulfat

## Waschmittel B

6,25%	Dodecylbenzolsulfonat
4,7%	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholpolyglycolether (7 EO)
4,7%	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholpolyglycolether (7 EO)
2,8%	Seife
30%	Zeolith A
6%	Na-metasilikat × 5 H <sub>2</sub> O
1,25%	Mg-Silikat
0,17%	Ethylendiamintetraacetat-Na-Salz
20%	Natriumperborat
0,6%	Carboxymethylcellulose
10%	Natriumcarbonat
4,6%	Nitrilotriessigsäure-Na-Salz
Rest auf	100% Natriumsulfat

## Waschmittel C

5	6,25%	Dodecylbenzolsulfonat
	4,7%	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholpolyglycoether (7 EO)
	2,8%	Seife
	25%	Zeolith A
	4%	Na-Disilikat
	1%	Mg-Silikat
10	20%	Natriumperborat
	0,6%	Carboxymethylcellulose
	Rest auf	100% Natriumsulfat

Tabelle 2

15

Beispiele Nr.	Vergleichsbeispiele Nr.	Waschmittel	Pfropf-copolymerisat Nr.	Absolute Wirkung [%]
20				
1		A	1	64,9
2		A	2	63,7
3		A	3	60,5
25	4	A	24	76,3
	5	A	25	72,1
	1	A	30	-29,8
	2	A	31	37,4
	3	A	32	20,0
30	6	B	4	65,2
	7	B	5	64,3
	8	B	6	64,9
	4	B	30	-54,7
	5	B	31	50,6
35	6	B	32	3,7
	9	B	19	70,4
	10	B	20	64,1
	11	C	7	63,1
	12	C	8	64,3
40	13	C	9	61,6

## Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Erhöhung der Primärwaschwirkung von flüssigen Waschmitteln

45	Gerät:	Lauder-O-meter der Fa. Atlas, Chicago
	Zahl der Waschzyklen:	1
	Waschflotte:	250 g, wobei das verwendete Wasser 3 mmol Härte pro Liter aufweist (Molverhältnis: Calcium zu Magnesium gleich 6 : 4)
	Waschdauer:	30 min. bei 60°C (einschließlich Aufheizzeit)
50	Waschmitteldosierung:	6 g/l
	Flottenverhältnis:	1 : 25
	Prüfgewebe:	WFK 20D

55 Um den Einfluß der erfindungsgemäßen Polymere auf die Primärwaschwirkung zu testen wurden die Polymere in die flüssige Waschmittelformulierung D eingearbeitet und das Schmutzgewebe unter oben genannten Bedingungen gewaschen. Der Weißgrad des gewaschenen Gewebes dient zur Beurteilung der Primärwaschwirkung der Formulierung. Die Werte werden durch mehrfache Wiederholung und Mittelwertbildung gesichert. Die photometrische Messung der Remission in % wurde im vorliegenden Fall am Elrepho 2000 (Datacolor) bei der Wellenlänge 460 nm gemessen (Barium-Primärweißstandard nach DIN 5033).

## Waschmittel D

28%	Dodecylbenzolsulfonat			
9%	C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -Oxoalkoholpolyglykolether, der 7 Ethylenoxid-Einheiten angelagert enthält			5
4%	Kokosfettsäure			
7%	Triethanolamin			
8%	Pfropf-copolymer gemäß Tabelle 2			
1%	Polypropylenglycol (M <sub>n</sub> = 600)			
3%	Ethanol			
Rest auf	100% Wasser			10

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

## Erhöhung der Primärwaschwirkung von flüssigen Waschmitteln

Beispiel-Nr.	Vergleichsbeispiel-Nr.	Pfropf-copolymer	Primärwaschvermögen (% Remission)	
14	7	—	61,2	
15		10	64,4	
16		11	66,8	
17		12	65,5	25
18		13	64,5	
		14	64,7	

## Clay-Dispergierung

Die Entfernung von Partikelschmutz von Gewebeoberflächen wird durch Zusatz von Polyelektrolyten unterstützt. Die Stabilisierung der nach der Ablösung der Partikel von der Gewebeoberfläche entstehenden Dispersionsion ist eine wichtige Aufgabe dieser Polyelektrolyte. Der stabilisierende Einfluß der anionischen Dispergiermittel ergibt sich dadurch, daß infolge von Adsorption von Dispergiermittelmolekülen auf der Feststoffoberfläche deren Oberflächenladung vergrößert und die Abstoßungsenergie erhöht wird. Weitere Einflußgrößen auf die Stabilität einer Dispersion sind ferner u. a. sterische Effekte, Temperatur, pH-Wert und die Elektrolytkonzentration.

Mit dem im folgenden beschriebenen Clay-Dispergiertest (CD-Test) kann auf einfache Weise die Dispergierfähigkeit verschiedener Polyelektrolyte beurteilt werden.

## CD-Test

Als Modell für partikulären Schmutz wird feingemahlener China-Clay SPS 151 benutzt. 1 g Clay wird unter Zusatz von 1 ml einer 0,1%igen Natriumsalzlösung des Polyelektrolyten in 89 ml Wasser 10 Minuten in einem Standzylinder (100 ml) intensiv dispergiert. Sofort nach dem Rühren nimmt man aus der Mitte des Standzyllinders eine Probe von 2,5 ml und bestimmt nach dem Verdünnen auf 25 ml die Trübung der Dispersion mit einem Turbidimeter. Nach 30- bzw. 60minütiger Standzeit der Dispersion werden erneut Proben genommen und wie oben die Trübung bestimmt. Die Trübung der Dispersion wird in NTU (nephelometric turbidity units) angegeben. Je weniger sich die Dispersion während der Lagerung absetzt, um so höher sind die Trübungswerte, um so stabiler ist die Dispersion.

Als zweite physikalische Messgröße wird die Dispersionskonstante bestimmt, die das zeitliche Verhalten des Sedimentationsprozesses beschreibt. Da der Sedimentationsprozeß annähernd durch ein exponentielles Zeitgesetz beschrieben werden kann, gibt  $\tau$  die Zeit an, in der die Trübung auf 1/e-tel des Ausgangszustandes zum Zeitpunkt  $t = 0$  abfällt.

Je höher ein Wert für  $\tau$  ist, um so langsamer setzt sich die Dispersion ab.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

5	Beispiel Nr.	Vgl.-Bsp. Nr.	Copolymerisat Nr.	Trübung nach Lagerung (NTU)			Dispersionskonstante $\tau$
				sofort	30 min.	60 min.	
—	8	—	600	37	33	41,4	
—	9	30	340	60	45	36,9	
10	19	1	650	470	430	199,1	
	20	2	600	440	380	144,2	
	21	5	630	400	320	93,8	
	22	6	600	390	330	115,0	
15	23	10	630	470	410	154,3	
	24	12	580	400	350	142,1	
	25	15	680	550	480	177,8	
	26	16	680	550	510	259,3	
	27	17	650	470	430	199,1	
	28	18	620	490	425	165,5	
20	29	21	630	520	470	221,8	
	30	22	620	500	430	166,9	
	31	23	610	480	425	180,5	
	32	25	650	590	530	295,1	
	33	26	610	560	510	336,0	
25	34	27	630	570	470	229,3	
	35	28	620	450	420	242,7	
	36	29	570	440	380	156,0	

30 Den Meßwerten ist zu entnehmen, daß man mit den erfindungsgemäßen Polyelektrolyten Dispersionen erhält, die nach 60minütiger Standzeit deutlich höhere Trübungswerte (NTU-Einheiten) aufweisen als die angegebenen Vergleiche. Zusammen mit den deutlich höheren Dispergierkonstanten bedeutet dies, daß die erfindungsgemäßen Polyelektrolyte Clay besser dispergieren können und gleichzeitig die Herstellung von Dispersionen mit verbesserter Lagerstabilität erlauben.

## 35 Patentansprüche

1. Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch Ppropfen von
  - a) C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, die eine Molmasse bis zu 50 000 haben und die auf Polymerisaten von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen und/oder Tetrahydrofuran beruhen, Glycerin, Polyglycerinen bis zu einer Molmasse von 2000, Anlagerungsprodukten von Alkylenoxiden mit 2 bis 4 C-Atomen an ein- oder mehrwertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkohole, kettenverlängerten Umsetzungsprodukten der genannten Verbindungen mit mehrwertigen Carbonsäuren oder mehrwertigen Isocyanaten sowie Mischungen der genannten Verbindungen, mit
  - b) 0,25 bis 5,0 Gew.-Teilen monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren pro 1 Gew.-Teil mindestens einer Verbindung (a) und
  - c) 0 bis 2,0 Gew.-Teilen anderen monoethylenisch ungesättigten Verbindungen pro 1 Gew.-Teil mindestens einer Verbindung (a)

40 bei Temperaturen von 40 bis 180°C in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren, als Zusatz zu phosphatfreien oder phosphatarmen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die jeweiligen Formulierungen.

45 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfcopolymerisate erhältlich sind durch Ppropfen von a) Polyethylenglykolen mit Molmassen von 106 bis 6000 mit b) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure.

50 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfcopolymerisate erhältlich sind durch Ppropfen von a) Polyethylenglykolen mit Molmassen von 106 bis 6000 mit b) Mischungen aus 40 bis 99 Gew.-% Acrylsäure und 60 bis 1 Gew.-% Maleinsäure.

60

65